

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Dy_2O_3 – BaO – Fe_2O_3 И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ФАЗ*Бастрон И.А., Волкова Н.Е.*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.

Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

i.a.bastron@urfu.ru, Nadezhda.Volkova@urfu.ru

Аннотация. Объектом исследования являются сложные оксиды, образующихся в системе $\frac{1}{2} Dy_2O_3$ – BaO – $\frac{1}{2} Fe_2O_3$ и производные, полученные на их основе.

В работе был проведен синтез сложных оксидов, рентгенофазовый анализ всех синтезированных образцов. Зависимость кислородной нестехиометрии от температуры была изучена методами йодометрического титрования и высокотемпературной термогравиметрии. Для кобальт-замещенного сложного оксида было изучено линейное термическое расширение, общая электропроводность и магнитные свойства. Предложен изобарно-изотермический разрез фазовой диаграммы $\frac{1}{2} Dy_2O_3$ – BaO – $\frac{1}{2} Fe_2O_3$ при 1100 °С на воздухе.

Ключевые слова: сложноксидные соединения, фазовые равновесия, рентгенофазовый анализ, кислородная нестехиометрия, коэффициент термического расширения, электропроводность, магнитные свойства.

PHASE EQUILIBRIA IN THE Dy_2O_3 – BaO – Fe_2O_3 SYSTEM AND PROPERTIES OF COMPOUNDS BASED ON FORMED PHASES*Bastron I.A., Volkova N.E.*

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Abstract. The object of the study is the complex oxides formed in the $\frac{1}{2} Dy_2O_3$ – BaO – $\frac{1}{2} Fe_2O_3$ system and the samples obtained based on these phases.

Synthesis of complex oxides and X-ray analysis of all synthesized samples has been performed. The changes of oxygen content in the solid solutions were measured by thermogravimetric analysis and iodometric titration as a function of temperature.

Thermal expansion, total electrical conductivity, and magnetic properties were studied for the cobalt substituted complex oxide. A subsolidus isothermal isobaric phase diagram (1100 °C, in air) for the $\frac{1}{2} Dy_2O_3$ – BaO – $\frac{1}{2} Fe_2O_3$ system has been constructed.

Key words: complex oxide compounds, phase equilibria, X-ray phase analysis, oxygen nonstoichiometry, thermal expansion coefficient, electrical conductivity, magnetic properties.

Твердые растворы на основе ферритов и кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов являются перспективными материалами для применения в различных областях науки и техники. Благодаря химической и термической стабильности, а также высокой электропроводности и подвижности кислородной подрешетки, данные материалы используются в качестве кислородных мембран, электродов твердооксидных топливных элементов и т.д. [1–4] Поэтому целью данной работы является изучение возможности получения, границы существования, кристаллической структуры и физико-химических свойств соединений, на основе образующихся фаз в системе $\frac{1}{2} \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Синтез образцов осуществлялся по глицерин-нитратной технологии на воздухе, с последующим отжигом в течении 120 часов при 1100°C с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Фазовый состав полученных оксидов устанавливали методом порошковой рентгеновской дифракции. Определение параметров элементарной ячейки из дифрактограмм проводили с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По результатам РФА установлено, что в квазитройной системе $\frac{1}{2} \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ было установлено существование следующих соединений: $\text{Ba}_{0.65}\text{Dy}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{BaFe}_{1-z}\text{Dy}_z\text{O}_{3-\delta}$, DyBaFeO_4 и $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{DyO}_{9-\varepsilon}$.

Кристаллическая структура образца $\text{Ba}_{0.65}\text{Dy}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$ была описана в тетрагональной ячейке (пр. гр. $P4/mmm$) с утроенным параметром c . Утроение параметра c , относительно параметра идеального кубического перовскита, связано с большим различием ионных радиусов лантаноида и бария, вследствие чего наблюдается последовательное чередования слоев, содержащих только атомы диспрозия или бария. Поэтому, структуру подобного соединения можно описать формулой $\text{Dy}_{1+q}\text{Ba}_{2-q}\text{Fe}_3\text{O}_{9-\delta}$ ($q = 0.05$).

Так как, для исследования нами были выбраны системы с лантаноидами маленьких радиусов, то можно предположить, возможность образования твердых растворов, замещенных по В-подрешетке. Из рентгеновских данных установлено, что твердые растворы $\text{BaFe}_{1-z}\text{Dy}_z\text{O}_{3-\delta}$ образуются при $z=0.1, 0.15$ и удовлетворительно описываются в рамках в кубической элементарной ячейки (пр.гр. $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$).

Рентгенограмма $\text{DyBaFeO}_{4-\delta}$ удовлетворительно описывается в рамках орторомбической ячейки пространственной группы Pnma , , что согласуются с литературными данными [5].

Сложный оксид $\text{Ba}_3\text{DyFe}_2\text{O}_{9-\varepsilon}$, закаленный при 1100 °С, тоже кристаллизуется в рамках орторомбической ячейки. Однако в литературе [6]

кристаллическая структура феррита $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{DyO}_{9-\varepsilon}$ при комнатной температуре описана в рамках моноклинной элементарной ячейки. Изменение структуры может быть обусловлено изменением угла наклона полиэдров [6].

Для всех однофазных образцов рассчитаны параметры элементарной ячейки.

По результатам РФА всех образцов, синтезированных в системе $\frac{1}{2} \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ был предложен изобарно-изотермический разрез фазовой диаграммы состояния указанной системы.

Известно, что частичное замещение железа на кобальт способствует стабилизации упорядоченных структур [7, 8], поэтому был проведен синтез кобальтзамещенных сложных оксидов состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, при $x=0.4$ и $y = 0.1-0.6$ ($\Delta y=0.1$). В указанных системах в установлено образование сложного оксида $\text{Ba}_{0.6}\text{Ln}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, рентгенограмма которого описывается в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы $P4/mmm$, с утроенным параметром c , относительно параметра идеального кубического перовскита, что связано с большим различием ионных радиусов лантаноида и бария.

Методом окислительно-восстановительного титрования для однофазных сложных образцов были рассчитаны абсолютные значения содержания кислорода и средние степени окисления ионов железа при комнатной температуре на воздухе. Методом ТГА было изучена кислородная нестехиометрия однофазных образцов в зависимости от температуры на воздухе.

Установлено, что обмен кислородом с газовой фазой образцов $\text{BaFe}_{1-z}\text{Ln}_z\text{O}_{3-\delta}$ начинается при температуре выше 400°C , в то время как образцы с тетрагональной структурой плохо обмениваются кислородом с окружающей средой, что связано с преимущественным расположением вакансий кислорода в слоях, содержащих РЗЭ [9].

В ходе работы были получены данные по магнитной восприимчивости образца $\text{Ba}_{1.8}\text{Dy}_{1.2}\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{1.2}\text{O}_{9-\varepsilon}$, в результате чего были оценены спиновые состояния катионов железа и кобальта в оксиде. Кроме того, для данного образца был рассчитан коэффициент термического расширения. Общую электрическую проводимость сложного оксида $\text{Ba}_{1.8}\text{Dy}_{1.2}\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{1.2}\text{O}_{9-\varepsilon}$ измеряли 4-х контактным методом в интервале температур $50 - 950^\circ\text{C}$.

Библиографический список:

1. Tsipis E.V., Kharton V.V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review // J. Solid State Electrochem. – 2008. – V. 12. – P. 1367–1391.

2. Wei Z., Wang J., Yu X., Li Z., Zhao Y., Chai J. Study on Ce and Y co-doped BaFeO_{3-δ} cubic perovskite as free-cobalt cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells [Электронный ресурс] // International Journal of Hydrogen Energy. – Available online 25 May 2021. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.188>.
3. Medvedev D.A., Lyagaeva J.G., Gorbova E.V., Demin A.K., Tsiakaras P. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes // Progress in Materials Science. – 2016. – V. 75. – P. 38–79.
4. Xiong Ming-Wen, Yuan Xianxia, Yin Jie-Wei, Yin Yi-Mei, Ma Zi-Feng Influence of ethanol supercritical drying treatment on morphology and electrochemical properties of DyBaCo₂O_{5+δ} cathode material // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – P. 4481–4488.
5. Belik A.A., Terada N., Katsuya Y., Tanaka M., Glazkova I. S., Sobolev A. V., Presniakov I. A., Yamaura K. Synthesis, structure, and magnetic and dielectric properties of magnetoelectric BaDyFeO₄ ferrite // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 811. – P. 151963.
6. Kundu A. K., Caignaert V., Hardy V., Raveau B. Superexchange interactions between Fe-3d and Ln-4f states: long range antiferromagnetism in perovskite derivatives Ba₃LnFe₂O_{7.5} // Journal of Materials Chemistry C. – 2017 – V. 5, № 29. – P. 7236–7242.
7. Kundu A. K., Lebedev O. I., Volkova N. E., Seikh Md. M., Caignaert V., Cherepanov V. A., Raveau B. Quintuple perovskites Ln₂Ba₃Fe_{5-x}Co_xO_{15-δ} (Ln = Sm, Eu): nanoscale ordering and unconventional magnetism // Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – V. 3, № 21. – P. 5398–5405.
8. Urusova A.S., Bryuzgina A.V., Mychinko M. Yu., Vizner A. S., Cherepanov V. A. Crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal expansion of ordered Y₂Ba₃Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+δ} // Materials Letters. – 2019. – V. 251. – P. 78–80.
9. Lebedev O. I., Turner S., Caignaert V., Cherepanov V. A., Raveau B. Exceptional layered ordering of cobalt and iron in perovskites // Chemistry of materials. – 2016. – V. 28, № 9. – P. 2907–2911.